Série A. N° 1323
N° d'ordre : 2192

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. P. MATHUR

M. Sc., D. I. C. (London) F. R. Met. Soc.

I

Contribution à l'Étude des Spectres d'Emission des Gaz dans la Région infra-rouge

II

Mesures de l'Ozone atmosphérique

Soutenues devant la Commission d'Examen,
le 20 Juin 1931

MM. COTTON ..... *Président.*
FABRY ..... } *Examinateurs.*
DORMOIS ..... }

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1931

Série A. N° 1323
N° d'ordre : 2192

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. P. MATHUR

M. Sc., D. I. C. (London) F. R. Met. Soc.

I

Contribution à l'Étude des Spectres d'Emission des Gaz dans la Région infra-rouge

II

Mesures de l'Ozone atmosphérique

Soutenues devant la Commission d'Examen,
le 22 Juin 1931

MM. COTTON ..... *Président.*
FABRY..... } *Examinateurs.*
DORMOIS..... }

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen . . . . . Ch. Maurain, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . M. Molliard.

Professeurs honoraires.
H. le Chatelier.
H. Lebesgue.
A. Fernbach.
A. Leduc.
E. Hérouard.

Professeurs . . .

Émile Picard	Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. Kœnigs	Mécanique physique et expérimentale.
E. Goursat.	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. Janet.	Electrotechnique générale.
F. Wallerant . . .	Minéralogie.
P. Painlevé	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel Bertrand . .	Chimie biologique.
Mme P. Curie. . . .	Physique générale et radioactivité.
M. Caullery. . . .	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. Urbain	Chimie minérale.
Émile Borel	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. Marchis.	Aviation.
Jean Perrin.	Chimie physique.
Rémy Perrier. . . .	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. Abraham	Physique.
M. Molliard	Physiologie végétale.
E. Cartan	Géométrie supérieure.
L. Lapicque	Physiologie générale.
E. Vessiot.	Théorie des fonctions et des transformations.
A. Cotton.	Physique générale.
J. Drach	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles Fabry . . .	Physique.
Charles Pérez. . . .	Zoologie.
Léon Bertrand . . .	Géologie structurale et géologie appliquée.
R. Lespieau.	Théories chimiques.
E. Rabaud.	Biologie expérimentale.
P. Portier.	Physiologie comparée.
E. Blaise	Chimie organique.
P.-A. Dangeard. . .	Botanique.
P. Wintrebert. . .	Anatomie et histologie comparées.
O. Duboscq.	Biologie maritime.
G. Julia.	Mathématiques générales.
A. Mailhe	Etude des combustibles.
Paul Montel	Mécanique rationnelle.
L. Lutaud.	Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène Bloch . . .	Physique théorique et physique céleste.
Henri Villat. . . .	Mécanique des fluides et applications.
Ch. Jacob	Géologie.
P. Pascal	Chimie minérale
Léon Brillouin. . .	Théories physiques.
V. Auger.	Chimie appliquée.
E. Esclangon. . . .	Astronomie.
H. Bénard.	Physique (P. C. N.).
C. Mauguin.	Minéralogie.
L. Blaringhem. . .	Botanique.

E. Péchard. . .	Chimie (Ens^t P.C.N.).	A. Guilliermond.	Botanique (P.C.N.)
M. Guichard . .	Chimie minérale.	A. Debierne. . .	Radioactivité.
A. Guillet . . .	Physique.	M. Fréchet . .	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.
A. Michel-Lévy	Pétrographie.		
A. Dereims.. . .	Géologie.	Mme Ramart-Lucas.	Chimie organique.
A. Denjoy . . .	Calcul différ^l et intég^l.	Pauthenier. . .	Mécanique des fluides.
E. Darmois. . .	Physique.	Béghin	Mécanique des fluides.
C. Bruhat . . .	Physique.	Foch	Mécanique des fluides.
H. Mouton . . .	Chimie physique.	Villey.	Mécan. phys. et expér.
L. Joleaud . . .	Paléontologie.	De Broglie. . .	Théories physiques.
M. Javillier . .	Chimie biologique.	Labrouste . . .	Physique du Globe.
A. Dufour . . .	Physique (P.C.N.).	Freundler . . .	Chimie (P. C. N.).
F. Picard.	Zoologie (Evol. des êtres organ.).	Prenant	Zoologie.
Robert-Lévy . .	Zoologie.	P. Job.	Chimie générale
L. Dunoyer. . .	Optique appliquée.	Chrétien. . . .	Optique appliquée.

Secrétaire . . . . A. Pacaud.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON FRÈRE

L. P. MATHUR E. S. Q. R.

Professeur de Zoologie

(*Agra University*).

A Monsieur Charles FABRY

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Humble témoignage de ma respectueuse admiration, de ma profonde reconnaissance.

Contribution à l'Étude des Spectres d'Emission des Gaz dans la Région infra-rouge

INTRODUCTION

Le présent travail a été entrepris dans le but de faire une étude comparative du rôle que jouent certains agents catalytiques influençant l'intensité d'émission de l'énergie infra-rouge provenant de compositions gazeuses variées, et d'étudier les spectres de la flamme et de l'explosion.

Un essai a été aussi fait pour éclairer quelques vues des théories controversées sur l'activation des molécules et de les concilier autant que possible avec les résultats du présent travail.

Il est évident que la contribution fournie à la connaissance de cette question spéciale des spectres de flamme et d'explosion ont un caractère très fragmentaire et le sujet de la radiation infra-rouge provenant de l'explosion des gaz est dans une condition encore plus rudimentaire et moins satisfaisante que pour les flammes.

Des spectres infra-rouge exacts n'existent pratiquement pas, et les travaux réunis par David, Hopkinson et autres relèvent plus de la science de l'ingénieur que du domaine de la physique.

Pour diverses raisons furent choisies comme composés gazeux employés dans ces expériences, l'oxyde de carbone et l'oxygène, étant donné que

beaucoup de résultats essentiels en physique leur sont redevables pour ce genre d'étude.

Le spectromètre et la bombe dont nous nous sommes servi, furent dessinés par nous, et donnèrent des résultats très satisfaisants.

Le travail à été divisé en cinq chapitres. Le premier contient une étude historique, une discussion critique de différentes théories élaborées par des savants éminents ; et une conciliation des idées présentées dans le présent ouvrage avec celles de Coblentz, David, Bone et autres. Une étude historique est très importante pour s'avancer dans une région encore aujourd'hui mystérieuse.

Le second chapitre, comme il est d'usage, traite de l'appareil employé, de l'étalonnage des instruments. Il va sans dire que la qualité future du travail dépendra, dans une large mesure, de la meilleure technique et de la délicatesse des instruments d'infra-rouge.

Le troisième chapitre contient les résultats des expériences faites sur les spectres de flamme et d'explosion, et décrit la bombe qui a été utilisée. Une discussion théorique de quelques-uns des résultats obtenus a aussi été examinée.

Le quatrième chapitre qui est consacré entièrement aux effets des différents facteurs de catalyse sur l'émission de l'énergie infra-rouge contient une étude approfondie des causes variées qui produisent de tels effets.

En dernier lieu, est donné un résumé de l'ouvrage

entier, avec quelques suggestions au sujet du futur terrain d'action dans le domaine, lequel se montre d'un intérêt considérable dans la solution du problème de la structure moléculaire, et qui a été aussi suggéré par le professeur Raman et par d'autres.

Ces recherches ont été entreprises au Laboratoire de Physique de la Sorbonne dirigé par M. le Professeur Ch. Fabry qui tant de fois a eu la bonté de sacrifier son temps précieux pour me donner tous les renseignements nécessaires et m'a témoigné une bienveillance dont je ne peux assez le remercier pendant mon si court séjour à Paris.

Ce travail a été fait sous sa bienveillante direction et je me permet de lui exprimer ici ma vive gratitude et ma profonde admiration pour l'homme de science et pour l'homme de cœur que j'ai trouvé en lui.

Je remercie vivement M. D. Chalonge qui ayant de l'expérience en cette matière a mis à ma disposition son temps pour m'aider dans mes recherches et qui en outre a bien voulu me servir d'interprète, sans quoi j'aurais eu beaucoup de difficultés.

J'ai aussi l'agréable devoir de remercier M. le Commandant Libessart et M. Benoit, qui m'ont assisté dans différentes choses ; l'aide infatiguable du Commandant m'a été extrêmement précieuse.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude à mes amis Mlle Raissa Kobilinsky, Mme Stuchoupak, M. S. Shah et R. Naidu, qui m'ont apporté

une aide précieuse pour la rédaction de ma thèse.

Je dois encore des remerciements aux employés du laboratoire d'enseignement Physique de la Sorbonne pour les aimables services qu'ils m'ont toujours rendus.

A. P. M.

Paris, mai 1931.

CHAPITRE PREMIER

Historique.

C'est en l'an 1800 que Sir William Herschell découvrit réellement l'existence de la région infra-rouge, en mettant en évidence la puissance calorifique des différentes radiations du spectre.

Pour cela il plaça un thermomètre très sensible sur le trajet des divers rayons avec l'intention d'obtenir la couleur la plus appropriée pour des verres contre le soleil qui devraient être employés avec ses télescopes. Il trouva que le pouvoir calorifique augmentait vers le rouge et passe par un maximum pour des radiations situées un peu au-delà de la limite de la partie visible.

Plus tard son fils, Sir John Herschell continua ses recherches et il montra qu'en effet le spectre se prolonge au-delà de la limite visible ; et que les bandes de Fraunhöfer se continuent dans cette région.

Cette partie du spectre invisible qu'on appelle « l'infra-rouge » se compose de radiations de longueurs d'onde plus grandes que celles du spectre visible. Elles se manifestent comme une chaleur rayonnante ; nous pouvons les examiner au moyen

de « piles thermiques » ou d'appareils analogues. Avec le temps ces instruments furent perfectionnés,et leur sensibilité accrue ; le spectre d'émission obtenu ainsi prolongeait très loin le spectre visible.

Pendant quelque temps l'étude de l'infra-rouge n'a pas reçu de la part des physiciens toute l'attention qui lui était due, mais ces dernières années l'étude de ce sujet a été reprise.

Le travail de Trautz (1) en 1906 a montré que la transformation chimique dépend de l'énergie infra-rouge qui entoure les molécules et donna une certaine impulsion au travail dans cette matière. Puis l'extension de la théorie de Perrin (2) d'un gros intérêt attira l'attention sur la question qui fut alors beaucoup étudiée expérimentalement et théoriquement.

Le présent travail a été entrepris en vue d'étudier le spectre infra-rouge de la flamme et de l'explosion, mais à cause de certaines difficultés la partie principale de ce travail est consacrée à une étude générale des phénomènes.

Sans doute la façon dont se propage la flamme à travers les couches successives des milieux gazeux constitue un problème très compliqué.

Lorsque les gaz reçoivent l'énergie par conduction, compression et par l'absorption des radiations, il

1. Z. F. Wiss, *Photogr.*, 4, 1906.
2. Faraday Society translations. « Catalysis, avec les références spéciales de théories nouvelles. »

est possible que les molécules soient activées par l'une ou l'autre de ces différentes causes.

L'activation des molécules est un problème qui en ce moment intéresse beaucoup les physiciens.

A ces propos l'expulsion des électrons du front de l'onde dans une explosion et les phénomènes d'ionisation ont été regardés pendant longtemps comme des facteurs importants dans le processus de la combustion.

Cependant l'évidence expérimentale tend à montrer que dans beaucoup de mélanges inflammables les ions rejetés par le front de l'onde jouent un rôle peu important pour le développement et la propagation de la flamme.

Il est certain que dans la science actuelle l'importance de l'ionisation dans les explosions gazeuses a été exagérée.

Ainsi il a paru nécessaire de faire des recherches sur les radiations émises dans des explosions dans des milieux gazeux. Il est difficile de comprendre pourquoi ce sujet a reçu si peu d'attention d'autant plus que l'on sait depuis longtemps que les radiations représentent une fraction considérable de l'énergie totale de la combustion. Une grande quantité de cette énergie apparaît comme une radiation infra-rouge avec une partie relativement faible dans les régions visibles et ultra-violet du spectre (1).

Dans cet ouvrage on a fait une revue historique

1. Faraday Society Translations, 1922.

des recherches portant sur l'émission des radiations infra-rouge, pendant la combustion, principalement pour montrer le rôle du rayonnement dans la propagation de la flamme et sa relation avec le processus d'activation des molécules.

Jusqu'à présent, les chimistes ont attaché une grande importance à « l'hypothèse de radiation », dont je vais parler, en raison de sa simplicité et parce qu'elle se prête aux preuves expérimentales. Elle consiste dans ses traits essentiels en ceci : Toutes les réactions thermiques peuvent être considérées essentiellement comme des réactions photochimiques, le premier processus étant l'absorption par les molécules de radiations infra-rouges de fréquence particulière, des réactions arrivant ultérieurement pendant le choc entre les molécules qui sont ainsi activées.

Sans entrer dans une discussion plus détaillée, on peut dire avec certitude que cette hypothèse a été l'objet de critiques très sévères de la part de Langmuir et d'autres. Cependant Perrin et Lewis (1), dans leur article sur la catalyse où ils mentionnent des théories plus nouvelles ont défendu cette hypothèse : Elle permet, en effet, d'expliquer certaines réactions monomoléculaires, qui semblent exiger un tel mode d'activation pour rendre compte de la décomposition de molécules.

Parmi les très nombreuses réactions entre gaz

1. *J. A. C. S.*, 47, 15, 14, 1925.

homogènes, il y a seulement un petit nombre dont la vitesse est indépendante de la pression et qui pour cette raison pourraient être réellement considérées comme monomoléculaires : deux ou trois de ces réactions touchant à la décomposition de vapeurs organiques complexes ont été discutées récemment par Hinschelwood (1).

Le cas typique discuté est la décomposition du Pentoxyde d'azote qui a été étudié à fond par Tolman (2) et quelques autres.

L'augmentation du nombre des molécules de N^2O^5 a été calculée à partir du coefficient thermique de cette décomposition et la longueur d'onde caractéristique calculée par quantification de cette valeur est égale à 1,6 μ.

Il résulte, de plus, de cette hypothèse, qu'une radiation de cette fréquence peut amener une rupture des molécules ; par suite, une irradiation par la lumière de cette longueur d'onde doit favoriser la réaction. Des expériences photo-chimiques directes entreprises par Taylor, Daniel (3) et d'autres, dans le but de confirmer ces vues ont échoué complètement : on n'a jamais constaté que l'éclairage du récipient où se produisait la réaction par des radiations infra-rouges de toutes les longueurs d'onde, avait la moindre influence.

Avant ceci, Daniel avait montré que le pentoxyde

1. Proceedings Royal Society, III A., 245, 1926.
2. *J. A. C. S.*, 1240, 1925.
3. *J A. C. S.*, 577, 1926 ; 1240, 1925.

d'azote possédait des maxima d'absorption dans le voisinage de 3,3 μ et 5,6 μ, mais pas vers 1,16 μ. De plus, pour des solutions de N^2O^5 dans divers solvants, on ne constate pas de changement dans la position de ces maxima, cependant la vitesse de décomposition est très différente, fait qui aurait pu être interprété en imaginant des changements dans leur position. A l'inverse de ce résultat, on peut citer les observations de Lewis (1) et d'autres sur le changement dans la position des bandes d'absorption avec la vitesse de décomposition dans le cas du bromure de triéthyle sulphonuiem en solution : c'est l'un des plus grands triomphes de l'hypothèse sur la radiation.

On a fait beaucoup d'autres tentatives pour essayer d'influencer la vitesse des transformations chimiques par intervention d'un rayonnement, mais sans grand succès.

Une autre hypothèse pour expliquer l'activation des molécules est allée du choc même dans le cas d'une décomposition monomoléculaire ; mais la « théorie simple » des collisions ne permet pas plus d'expliquer la vitesse de réaction dans ces décompositions monomoléculaires que « l'hypothèse de radition ». Les vitesses observées dans le cas de N^2O^5 et d'acétone est, en effet, 10^6 fois plus rapide environ que les vitesses maxima calculées.

Cependant, dans le cas de certaines réactions

1. *Journal of the American Chemical Society*, 47, 1514, 1925.

bi-moléculaires la « simple théorie de collision » donne une valeur théorique en très bon accord avec la vitesse déterminée expérimentalement.

Il est vrai de dire que la théorie de radiation serait également satisfaisante dans ces cas, car les arguments théoriques sont les mêmes, mais l'inactivité photo-chimique des radiations infra-rouges est un fait bien connu.

Il est cependant intéressant de noter que des expériences récentes de décomposition monomoléculaire ont pu être interprétées par une théorie de collision plus développée, principalement par Lindermann (1), Hinschelwood (2) et d'autres.

Une nouvelle et importante idée a été introduite par G. N. Lewis (3) dans un article paru en 1925. C'est le rôle joué dans l'activation par les « degrés internes de liberté ».

Hinschelwood a montré aussi que toutes les décompositions monomoléculaires font intervenir des molécules compliquées dans lesquelles le nombre des degrés internes possibles de liberté est élevé.

Ainsi jusqu'à présent les arguments semblent être plutôt en faveur de l'activation par collision que par absorption d'énergie infra-rouge.

Mais la seule énumération des différentes théories ne résout pas tout le problème. En effet, en les énumérant, nous ne sommes pas allés plus loin

1. Proceedings Royal Society, 113 A. 230, 1927.
2. Proc. Roy. Soc., 115, A. 215, 1927.
3. Faraday, Society Translations, 1922.

qu'Arrhénius (1), qui eut le premier l'idée des molécules actives et inactives en 1889.

En fait, l'étude de la véritable nature de l'état d'activation et du processus qui accompagne la collision moléculaire constitue la question la plus importante sur laquelle on sait peu de chose ou presque rien.

Dans les paragraphes suivants, nous allons discuter le processus qui se produit pendant la collision. Les différents stages d'activation et de distribution de la matière et de l'énergie pendant la réaction chimique, sont plus ou moins mystérieux et notre ignorance de ces choses ne peut qu'accentuer le dilemme : l'activation se produit-elle par collisions ou par absorption des radiations.

La spectroscopie est évidemment la meilleure méthode d'attaque de pareilles questions ; aussi, est-il assez surprenant que malgré le grand intérêt de ces problèmes on ait attaché si peu d'attention à l'étude des spectres infra-rouges émis par des gaz réagissants.

Il est certain que dans les conditions expérimentales ordinaires le premier phénomène consisterait en la transformation rapide en énergie cinétique de l'énergie associée à la transformation chimique et par conséquent la presque totalité du rayonnement émise serait d'un caractère purement thermique.

Il y a peu d'espoir que l'examen de la structure

1. *Z. F. Phys., Chem.*, 226, 1889.

fine des bandes d'émission infra-rouge des flammes conduise à des résultats intéressants et utiles.

Jusqu'à présent peu de travail a été fait dans ce but. En effet la structure fine des raies d'absorption infra-rouge n'a été entreprise que très récemment surtout d'ailleurs de la part des physiciens, le retard peut s'expliquer par les nombreux obstacles que l'on rencontre dans ce genre de travail ; de plus l'impossibilité d'appliquer la technique photographique rend ces recherches extrêmement laborieuses et difficiles.

En 1889 Julius (1) fit quelques expériences et une intéressante étude du spectre de la flamme dans la région infra-rouge. Sans aucun doute, son œuvre a un grand intérêt et une grande importance historiques, mais la valeur spectroscopique est diminuée par des inexactitudes dans la graduation du spectromètre, lesquelles sont dues principalement à des erreurs dans la dispersion du sel, de sorte que les maxima de sa bande sont sujets à correction.

Dans ses longues recherches, Julius observa les spectres des gaz combustibles variés, tel que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le cyanogène, etc.

Les spectres sont discontinus, l'émission étant limitée à des régions définies du spectre infra-rouge et les maxima, caractéristiques d'une même molécule varient suivant les conditions de sa généra-

1. *Verhnd hingen des Verin. zur Befonderung des Geiwert.*

tion (1). Un graphique est donné dans son article, indiquant que la longueur d'onde est d'autant plus longue, que la masse de la molécule qui lui donne naissance est grande : Son graphique présente un caractère, un peu arbitraire, étant donné que la plupart des molécules possèdent plus d'une fréquence de vibrations, et que la distribution de l'énergie entre elles est en grande partie déterminée par les conditions thermiques ; or ces conditions sont fonction de facteurs tel que la vitesse d'arrivée des matières combustibles, la dimension de la flamme, et les conditions de refroidissement, etc.

Néanmoins, Julius fut l'un des premiers investigateurs qui fournit une preuve expérimentale de l'idée que la molécule était la cause de l'émission du rayonnement infra-rouge ; il fit aussi une découverte importante lorsqu'il démontra que le spectre d'émission était caractéristique des produits de la combustion et non des combustibles.

Les recherches de Helmholtz (2) vinrent aussi appuyer les vues de Julius. Il mesurait l'énergie totale rayonnée par les flammes provenant de la combustion de l'hydrogène dans l'air, et de CO dans l'air, les proportions du mélange étant bien connues, et de la vapeur d'eau produite dans chacune des séries de combustion d'hydrogène, il était en mesure de calculer les intensités des radiations en suppo-

1. *Proc. Roy. Soc.*, 115, A. 215, 1927.
2. *J. Ind. et Eng. Chem.*, 272, 1925.

sant qu'elles tiraient leur origine uniquement des molécules.

Les travaux récents de Haslam (1) et d'autres qui répétèrent à peu près les mêmes expériences montrèrent certaines inexactitudes dans les travaux de Julius et de Helmholtz en ce qui concerne la mesure des proportions d'air dans plusieurs flammes. Mais depuis l'époque de Julius, très peu de travaux ont été faits sur ce sujet.

Paschen (2) en 1893, se consacra à l'étude de la flamme du bec Bunsen et résolut les fortes bandes du proche infra-rouge en ses maxima au moyen d'un réseau par réflection de Rowland. Récemment, Ellis (3) donna une confirmation de ce travail dans un article publié dans la *Physical Review* et le compléta en signalant une faible bande d'émission (ou d'absorption) dans le voisinage de 2 μ, qui est en relations approximativement harmoniques avec les fortes bandes d'absorption de CO^2 à 2,73 μ et 4,25 μ. Il est important de rappeler ici que Paschen (4) étudia l'émission et l'absorption des radiations par les gaz chauds dans le proche infra-rouge, et découvrit que les bandes d'émission provenant de CO^2 chaud correspondent avec les maxima observés par Julius dans le spectre de la flamme et avec les

1. *Friesses in Prussen*, 68, 1889.
2. Paschen, *Annals der physik*, 50, 409, 1893.
3. Ellis, *Physical Review*, 26, 469, 1925.
4. Paschen, *Annals der Physik*, 51, 1, 1893.

bandes d'absorption de CO^2 froid antérieurement localisées par Angstr-om (1).

En 1910 Hopkinson a pu démontrer l'importance des pertes par rayonnement pendant des explosions de mélanges de gaz d'éclairage et d'air : il comparait les taux d'augmentation de pression avec les taux de refroidissement dans un vase clos dont les parois étaient alternativement noircies et polies. Dans le dernier cas la température maxima fut environ de 70° C plus élevée et le taux de refroidissement beaucoup plus petit que lorsque les parois étaient noircies. Les recherches très complètes que David (3) a effectuées sur ce sujet et surtout ses déterminations des chaleurs spécifiques des gaz à haute température et la déduction des formules empiriques pour le calcul des taux de perte de chaleur par conduction et par radiation dans des enceintes de différentes grandeurs, éclairent ces problèmes d'une vive lumière.

David (4) a aussi effectué des mesures quantitatives de la chaleur rayonnées lors des explosions dans des conditions différentes et avec des gaz explosifs variés. Il est impossible de tirer une conclusion précise de ces résultats ; on ne peut en déduire que de vagues données concernant la distribution de l'énergie dans les deux importantes

1. Otversight, *Kongl, Vet, Akad.* Stockholm, 549, 1889 et 1890.
2. *Proc. Roy. Soc.*, 84, A. 155, 1910.
3. *Explosive réaction in gazeous media.* Translations of Faraday Society, 1926.
4. *Jhe Same as*, n° 2.

régions d'émission où se trouvent les maxima vers 2,8 μ et 4,4 μ ; la cause en est l'absence de données précises sur la grandeur des pertes par absorption et réflexion. Cependant les résultats, concernant les explosions de mélanges de gaz d'éclairage et d'air ou d'hydrogène et d'air démontrèrent nettement que lorsque la température des gaz diminue après l'explosion, la proportion des radiations infra-rouges de courte longueur d'onde diminue, elle aussi. David (1) considère ce fait comme étant une preuve décisive du fait que la radiation est d'origine thermique.

Quelques autres résultats du travail de David (2) méritent également d'être mentionnés ici. Ils ont eu comme point de départ son essai d'augmenter la vitesse de combustion des mélanges de gaz explosifs en les irradiant avec de la lumière infra-rouge ; il employa deux méthodes pour effectuer cette irradiation des mélanges explosifs : (*a*) en utilisant une bombe à parois internes polies et en comparant la vitesse de combustion telle qu'elle résulte des enregistrements optiques de la pression avec la vitesse obtenue avec les parois noircies ; (*b*) en irradiant l'intérieur, par une fenêtre pratiquée dans une paroi de la bombe par une petite quantité de lumière infra-rouge obtenue au moyen d'un fil de nichrome chauffé au rouge. Plusieurs espèces de gaz explosifs furent utilisés (3).

1. Phil. translations 211, 375, 1912.
2. Proceedings, Roy. Soc., 98, A. 183, 1920.
3. *Nature*, 119, 924, 1927.

On ne se propose pas de discuter la stimulation produite dans les mélanges gazeux, tels que l'oxyde de carbone et l'air ou le méthane et l'air, en polissant les parois internes de la bombe, car une partie au moins de l'accroissement de la vitesse de combustion est due à l'accroissement de température pendant toute la durée de la réaction, résultant de la réabsorption par les gaz de la radiation réfléchie par les parois.

L'irradiation à travers la fluorine augmente la vitesse de combustion de l'oxyde de carbone, ce qui n'a pas lieu lorsque l'on opère à travers le quartz, mais dans les deux cas la vitesse de combustion est plus grande pour le mélange méthane-air. L'oxyde de carbone possède une forte bande d'absorption vers 4,6 μ et une faible bande vers 2,3 μ. Le méthane possède une bande d'absorption maximum à 2,3 μ (faible) et à 3, 2 μ (forte) et aussi à 7,6 μ (forte) ; ceci concorde bien avec les données sur la transparence du quartz et de la fluorine. Le quartz devient très opaque après 3 μ tandis que la fluorine reste tout à fait transparente jusqu'à 7,5 μ environs.

Un autre point important qui ressort de ces graphiques est que l'accélération ne se produit qu'à une époque avancée de la combustion ; le fait qu'aucun stimulant initial ne se manifeste, paraît difficile à expliquer à première vue. David (1) explique ceci pour soutenir que l'accroissement de l'énergie

1. *Proc. Roy. Soc.*, *98*, *A 183*, *1920*.

vibratoire qui provient de l'absorption des radiations infra-rouge, ne devient possible que lorsque les molécules du gaz ont reçu aussi de l'énergie cinétique [ceci correspond à une température moyenne de 100°] par compression. Un autre argument en faveur de cette curieuse théorie est que l'on n'observe aucun effet si l'allumage se produit au voisinage de la fenêtre c'est-à-dire lorsque les couches qui ont absorbé l'énergie infra-rouge se consument tout au début de la combustion avant qu'une compression appréciable ne se soit produite.

Cependant la confiance qu'il convient d'apporter à cette théorie ne peut être beaucoup augmentée par ces observations.

Une autre particularité très importante est la minime quantité d'énergie qui suffit pour augmenter de façon appréciable la vitesse de combustion. La quantité de chaleur rayonnée vers l'intérieur de la bombe n'est qu'une petite fraction, un pour cent environ, de la chaleur totale de la combustion ; la quantité d'énergie absorbée par le gaz ne peut être qu'une petite fraction de l'énergie incidente. Cependant David (1) a montré par des expériences répétées que cinq secondes d'irradiation produisent un effet moindre que dix secondes.

Dans sa dernière publication « sur l'effet du rayonnement infra-rouge sur la combustion des

1. Par David, *L'effet du rayonnement infra-rouge sur la combustion des mélanges gazeux contenant de l'azote.*

mélanges gazeux contenant de l'azote », il montre que les anomalies disparaissent lorsque l'azote est supprimé, c'est-à-dire lorsqu'on remplace l'air par de l'oxygène dans les mélanges combustibles. Il considère par conséquent le phénomène comme étant dû probablement à l'action catalytique des oxydes de l'azote formés pendant l'explosion ; leur formation qui est à présumer, étant renforcée par l'irradiation par le rayonnement infra-rouge.

* * *

Bone (1) et ses collaborateurs ont aussi travaillé sur la combustion des mélanges de CO et de l'air à des pressions initiales plus grandes et ils ont étudié l'accroissement progressif de la pression du mélange type $[2CO + O_2 + 4N_2]$ entre 10 à 150 atmosphères. Dans ces conditions la pression maximum est atteinte au bout d'un temps de plus en plus long : mais il n'en est ainsi, que lorsque le mélange contient de l'oxyde de carbone et de l'azote (2).

On reconstate aucun effet analogue pour les mélanges d'hydrogène + air ou méthane + air.

La formation secondaire du bioxyde d'azote augmente beaucoup avec les pressions initiales ; elle est plus grande que celle correspondant à l'équilibre thermique du système $N^2 + O^2 = 2NO$ à la

1. *Proceedings Roy. Soc.*, 108, A. 617, 1925.
2. *Id.*, A. 103, 205, 1923.

température maxima de l'explosion d'après les calculs thermodynamiques.

L'explication donnée par Bone (1) est que les molécules d'azote sont activées par absorption de radiations, que sans cela activeraient les gaz non encore brûlés ou qui seraient perdus dans les parois.

Cet azote revient lentement à son état normal en dégageant de la chaleur, ce qui explique l'effet exothermique observé au début du refroidissement.

Bone (2) prouve ainsi que l'azote se comporte comme un catalyseur négatif alors que David (3) le considère comme un catalyseur positif. Il est assez tentant de tirer la conclusion qu'il doit exister un lien entre les observations de David, et celles de Bone et que la stimulation apparente de la combustion est due au retour exothermique de l'azote de l'état activé à l'état normal avec augmentation de température et de pression.

Dans ces expériences la pression initiale était d'une atmosphère, mais dans le courant de l'explosion elle augmentait jusqu'à 6 ou 7 atmosphères et ceci pourrait expliquer pourquoi l'effet de cette stimulation apparente ne se révèle que vers la fin et non vers le début de la réaction. Cependant il est difficile de comprendre pourquoi une irradiation préalable par un très faible rayonnement infra-rouge augmente, d'une façon si marquante, l'effet exothermique final.

1. Bone et Newitt, *Proc. Roy. Soc.*, A. 115, 41, 1927.
2. Bone and Havard, *Proc. Roy. Soc.*, 100, 67, 1922.
3. *Proc. Roy. Soc.*, 95, A. 183, 1920.

De plus l'énergie irradiée est probablement absorbée initialement par CO, et il se formerait alors, une association entre les molécules de CO et de l'azote : Ceci pourrait constituer le phénomène de résonance auquel Bone (1) fait une vague allusion.

Tout récemment, en 1927, Bone a étudié le spectre ultra-violet de ces explosions. Il a été conduit à entreprendre ces observations par le fait expérimental que l'azote et le CO absorbent fortement les radiations ultra-violettes émises par le CO en combustion ; il n'en est pas de même avec l'oxygène qui est relativement plus transparent.

On peut conclure de là qu'en absence d'azote, les molécules de CO absorbent l'énergie émise par les gaz en combustion et s'activent ainsi, ce qui leur permet de se combiner directement avec l'oxygène (2). L'addition d'azote, fortement absorbant, réduirait l'intensité du rayonnement reçu par CO et retarderait ainsi le maximum de pression. Mais on peut objecter qu'absorption n'est pas synonyme d'activation (3) ; et ceci ne peut mieux se démontrer qu'en citant les données tirées de son travail sur la vitesse du développement de la pression dans le mélange acide carbonique et l'oxygène en présence d'un excès de l'un ou de l'autre des gaz réagissants (tableau 1).

1. Bone and Newitt, *Proc. Roy. Soc.*, A. 103, 205, 1923.
2. Coblentz, *Publications of the carnegie institute*, n° 35, 1905-1906.
3. Hopkinson, *Proc. Roy. Soc.*, 84, A. 155, 1910.

TABLEAU I

Mélange	Temps du max. de pression	Pression initiale	Pression maximum
—	—	—	—
$2\ CO + O^2 + 4\ CO$	,010 sec.	50 atms.	450 atms.
$2\ CO + O^2 + 4\ O^2$	,005 —	50 —	460 —

Le fait que la vitesse d'obtention du maximum de pression soit plus petite en présence d'un excès de CO qu'en présence d'O^2 est assez difficile à concilier avec l'idée que les molécules de CO seraient activées.

De toute manière la théorie de l'activation de l'azote ne peut être acceptée sans réserves. Il y a en effet relativement très peu de différence entre les deux pressions maxima d'explosion tant qu'elles ne dépassent pas 25 atms ; d'autre part on ne comprend pas très bien l'influence de la pression initiale, si l'on suppose que cette activation des molécules d'azote se produit au détriment de l'énergie qui sans cela servirait à activer les combustibles ; enfin l'azote est transparent dans l'infra-rouge.

Coblentz (1) a montré qu'il présente un maxima d'émission à 0,667 ; 0, 75μ ; 0,90μ et 1,06μ, ce qui rend difficile l'explication du grand effet exothermique que l'on observe ici :

1. Coblentz, *a*) *Publication of the Carnegie Institute*, n° 35, 906 ; *b*. *Ibid.*, n° 97, 1908.

En 1927 Willey (1) a essayé de concilier les points de vue divergents des chimistes et des physiciens sur le degré d'activation de l'azote. Il montra expérimentalement qu'il doit exister deux formes d'azote actif.

Ainsi les recherches de Bone (2) et de ses collaborateurs ont éclairé un phénomène très intéressant qui peut être rapproché de celui observé par Daniel (3) et pour lequel on ne semble pas avoir d'explication nette.

Il est également intéressant au point de vue historique de rappeler la découverte suivant laquelle l'azote a le pouvoir d'intensifier l'émission à 4,75 μ des molécules de CO et CO^2 sous l'influence de l'excitation d'un tube à décharge.

* * *

Malgré tous mes efforts pour rassembler les matériaux utiles, il ne m'a pas été possible de présenter une introduction très cohérente, vu l'état peu développé du sujet.

De plus les données sont trop peu nombreuses pour qu'une ample discussion et une critique soient possibles. Cependant je me suis efforcé de présenter les divers aspects du sujet depuis l'épo-

1. *Nature*, 119, 924, 1927.
2. *Proccedings of the Roy. Soc.*, A 115, 41, 1927 ; A, 103, 205, 1923.
3. Daniels, *Journ. of the Amer. Chem. Soc.* 607, 1926.

que de Ruben (1), Paschen (2) et Coblentz (3) jusqu'à maintenant.

1. *Astrophys. I.*, 8, 176, 1928, par Ruben et Aschkinass.
2. Ann der Physik, 50, 409, 1893.
3. *Publications Carnegie Institute*, 1905.

Aussi : Paschen, *Ann. der Physik.*, 53, 1894 ; Robertson et Fox, *Nature*, 119, 815, 1927 ; Baker, *Astrophysik I.*, 55,391, 1922 ; Schafer, *Ann. der Physik*, 93, 1905 ; Callendar, *Britt. Ass. Reprint « on gazeous Explosions »*, 1910 ; Dixon, *Brit. Ass. Rep.*, 503, 1886.

CHAPITRE II

Partie expérimentale.

Il y a deux noms qui seront toujours associés aux recherches faites dans l'infra-rouge, ceux de Rubens et de Paschen. C'est à eux que nous devons les premiers travaux qui ont tellement contribué au développement des méthodes et apporté des résultats précieux et importants.

Mais actuellement la qualité des travaux que l'on est amené à faire dans la région infra-rouge, oblige de donner plus d'attention à la technique.

L'étalonnage précis de l'instrument, et d'autres améliorations constituent un problème dont il ne faut négliger l'importance sous peine d'aboutir à de grandes différences dans ces résultats.

Spectromètre.

Le spectromètre utilisé était construit par M. Bouty. Il comprenait des fenêtres symétriques, qu'on pouvait ouvrir en faisant tourner un tambour divisé deux miroirs concaves, de 60 mm. d'ouverture et de 25 cm. de longueur focale ; un miroir de Wads-

worth de 6,0 cm. × 4, 5 cm. ; un prisme de 60° en sel gemme de 60 mm. de haut, avec une face réfléchissante ; miroir et prisme étaient montés sur la plateforme du prisme.

Le prisme et les miroirs étaient réglés au minimum de déviation (1). On avait amélioré le type Hilger en entourant l'instrument d'une boîte en bois, destinée à empêcher les courants d'air, et permettant de maintenir une atmosphère aussi sèche que possible à l'intérieur au moyen de corps desséchants ; l'ensemble de l'instrument était fixé au banc optique en pierre au moyen de vis. Un thermomètre était fixé à l'intérieur de la boîte, son réservoir étant situé près du prisme. Cette disposition avait été imaginée parce que les travailleurs n'avaient prêté que peu d'attention dans cette région, aux variations de température du prisme, et principalement en sel gemme.

L'oubli de cette disposition entraînerait des erreurs considérables, car le coefficient de température de l'indice de réfraction varie rapidement avec le changement de température. Mais au cours des travaux on trouva que la température ne variait que très lentement pendant toute la durée des expériences (pas plus de 1° C. en 6 heures), et on supposa que le prisme lui-même avait le temps d'atteindre la température marquée par le thermomètre.

1. Robertson and Fox, *nature*, 119, 815, 1927.

Lorsqu'on utilise un instrument de ce genre il faut veiller à empêcher le prisme d'être altéré par des moisissures dues à l'hygroscopie du sel gemme.

Dans l'instrument précédemment décrit le prisme est en général protégé par une couche très mince de vernis, obtenue en trempant le prisme dans une solution de prosyline dans l'acétate d'amyle. Ce vernis constitue une excellente couche protectrice ; mais bien que la plupart des rayons jusqu'à 10 μ, soient transmis sans absorption notable, la pyroxyline a une bande d'absorption marquée dans cette région. Si on utilise le dispositif de Lewis (1), il est utile d'employer ce vernis, et si un prisme a déjà été verni la pellicule de vernis peut être enlevée par un lavage à l'acétate d'amyle.

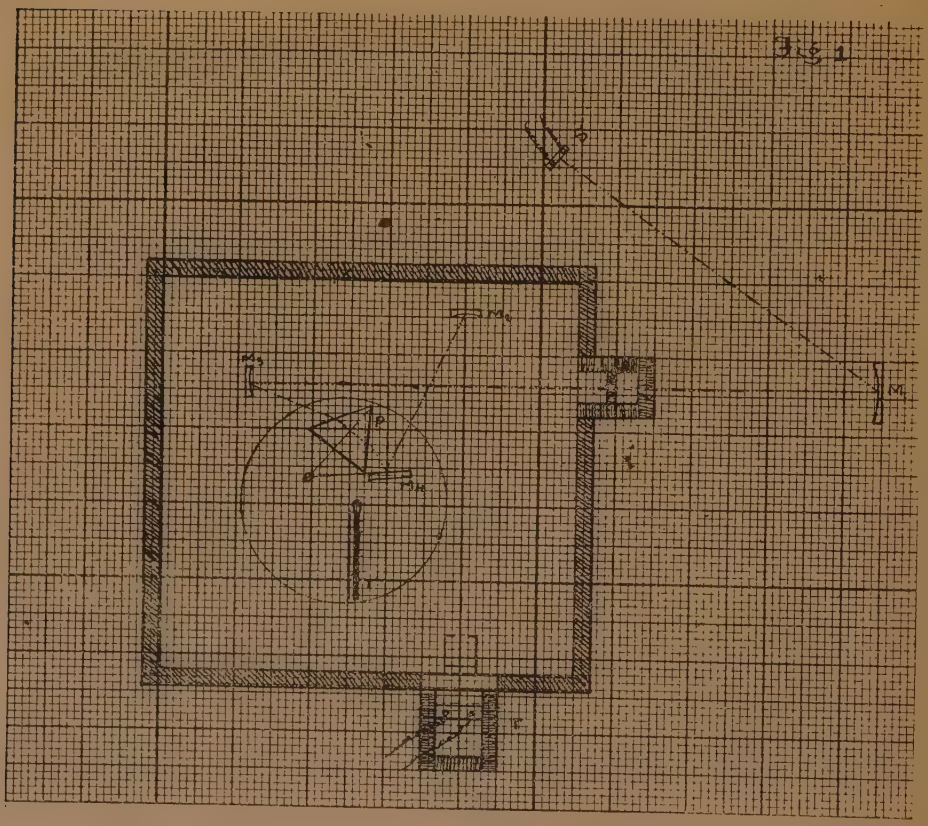
L'ensemble du spectromètre, était enfermé dans une boîte en bois, noircie à l'intérieur. Pour l'étalonnage de l'instrument, on avait fixé sur l'axe de la plateforme du prisme un miroir que l'on pouvait faire tourner au moyen d'un dispositif ordinaire de rotation (Fig. 1), que l'on trouve représenté sur le schème ci-dessous.

On avait placé deux échelles à trois mètres environ, l'une pour l'instrument, et l'autre pour le galvanomètre (2).

Les lectures étaient faites au moyen de deux lunettes constamment mises au point sur les échelles.

1. *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 47, 1514, 1925.
2. Paschen, *Ann. der Physik*, 53, 1894.

De cette façon, on pouvait amener toute radiation de longueur d'onde sur la pile thermoélectrique sans avoir besoin d'ouvrir la boîte.



Galvanomètre.

Il y a pratiquement trois types de galvanomètre que l'on peut utiliser sans risque avec les piles thermo-électriques pour les travaux dans l'infra-

rouge : les types de Broca, Paschen et Moll. Celui qui a été utilisé au cours de ces travaux était de type Moll. Il fut conçu par le Dr Moll, en 1913 au laboratoire du Professeur Orristein. Il comporte une bobine mobile dans un champ électromagnet. Le miroir est un miroir plan qui donne de très bonnes images lorsqu'il est utilisé avec une lentille : on peut lire 0.25 mm. à une distance d'environ trois mètres.

Ce galvanomètre possède un grand avantage sur les autres types, c'est qu'il est très peu sensible aux vibrations ou aux champs magnétiques extérieurs, lorsqu'on le place sur une table dans un laboratoire ordinaire. Il est également très peu sensible aux vibrations du bâtiment. La tâche lumineuse reste toujours très fixe (1).

On voit donc que sa sensibilité est bien plus grande que celle de l'appareil de Broca ; elle est environ 1/6 de celle du type de Paschen. Les avantages précédemment indiqués et la rapidité de mise en action montrent que ce galvanomètre est le mieux adapté aux besoins des travaux dans l'infra-rouge, notamment pour un laboratoire situé à Paris au cœur de la ville (Boulevard Saint-Michel).

Par précaution on avait placé le galvanomètre sur une pile d'épais papiers d'emballage pour étouffer les vibrations mécaniques.

Le galvanomètre et la pile thermonique étaient réunis au moyen de fils en cuivre.

1. *Phil. magazine*, 270, 1905.

Aux autres bornes du galvanomètre était relié un circuit qui alimentait le galvanomètre en courant continu ; on pouvait ainsi facilement contrôler la sensibilité du galvanomètre.

Thermophile.

La pile thermoélectrique utilisée était du type Hilger, fabriquée sur les principes suggérés par Johanson (1) dans son important article paru en 1910.

Les principes généraux suggérés par Johanson ont été adoptés par Hilgers qui a réussi à faire une pile thermoélectrique très bien adaptée à ces sortes de travaux.

En comparaison avec d'autres du même type elle est tout particulièrement sensible. Elle était protégée des courants et des radiations paracites en enfermant la partie de l'appareil qui la portait dans un étui en cuivre pour ajuster l'instrument.

Comme précaution supplémentaire l'étui était entouré de coton. Il avait aussi un télescope minuscule pour la mise au point.

Un autre point important est la nécessité de fixer toutes les connexions de la pile au galvanomètre étant donné que des interruptions semblent être possibles par les balancements des fils.

Ceux-ci se produisaient quand on passait les fils par

1. *Review scientific Instruments.*

des longs tubes en verre qui étaient solidement attachés aux bancs pour éviter tout mouvement.

Johanson (1) donne une expérience très intéressante sur la sensibilité des piles thermoélectriques pour mesurer des radiations et il donne une discussion théorique sur les meilleures conditions d'emploi de cet instrument.

Il atteignit une sensibilité environ 6 fois plus grande que celle employée par Rubens.

Quelques recherches très intéressantes furent aussi réalisées par Coblentz (2) en 1908 sur les valeurs relatives et les mérites de ces quatre instruments, bolomètre, radiomètre, radio-micromètre et de thermopile, dont on se servait constamment dans les laboratoires.

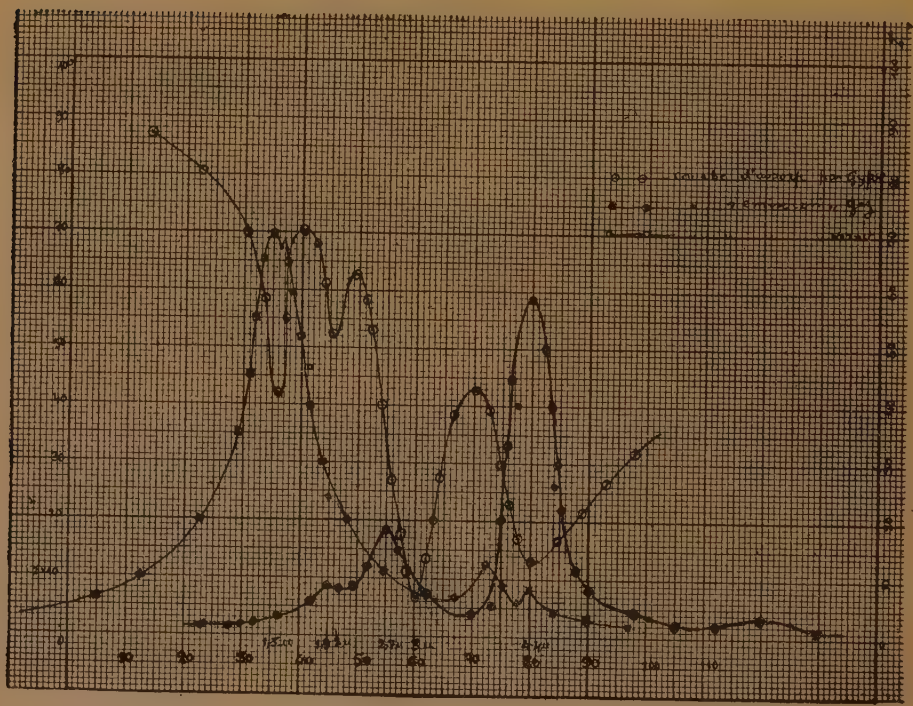
Sans doute, dans ce travail si délicat qu'est l'infra rouge beaucoup de choses ont été réalisées grâce aux quatre types de ces instruments de mesures, mais il est clair à tout le monde que la pile thermoélectrique a été tellement perfectionnée en ce qui concerne sa sensibilité qu'elle présente un des meilleurs et des plus appropriés instruments pour l'infra-rouge.

Calibration de l'appareil :

Pour étalonner et régler l'instrument, les courbes suivantes ont été tracées pour quelques bandes connues ; ces courbes montrent la relation entre les lectures de l'échelle et la longueur d'onde, rela-

1. Johanson, 1910.
2. *Publication carnegie Institute.*

tion qui semble très satisfaisante. Après avoir réglé l'appareil exactement, il était rare qu'une modification se produisit, on le vérifiait d'ailleurs de temps en temps.



CHAPITRE III

Spectre de la flamme et de l'explosion.

L'idée première de ce travail était d'exposer une étude systématique des spectres de la flamme et de l'explosion ; mais par suite du peu de temps dont nous disposions, et des difficultés techniques, le travail a été limité à l'étude générale du phénomène, par exemple : l'enregistrement du spectre, l'effet des influences catalytiques sur l'émission de la chaleur rayonnante, et divers autres résultats.

Ce chapitre traite exclusivement des résultats expérimentaux relatifs aux spectres de flamme et d'explosion.

Voici la description de l'appareil utilisé.

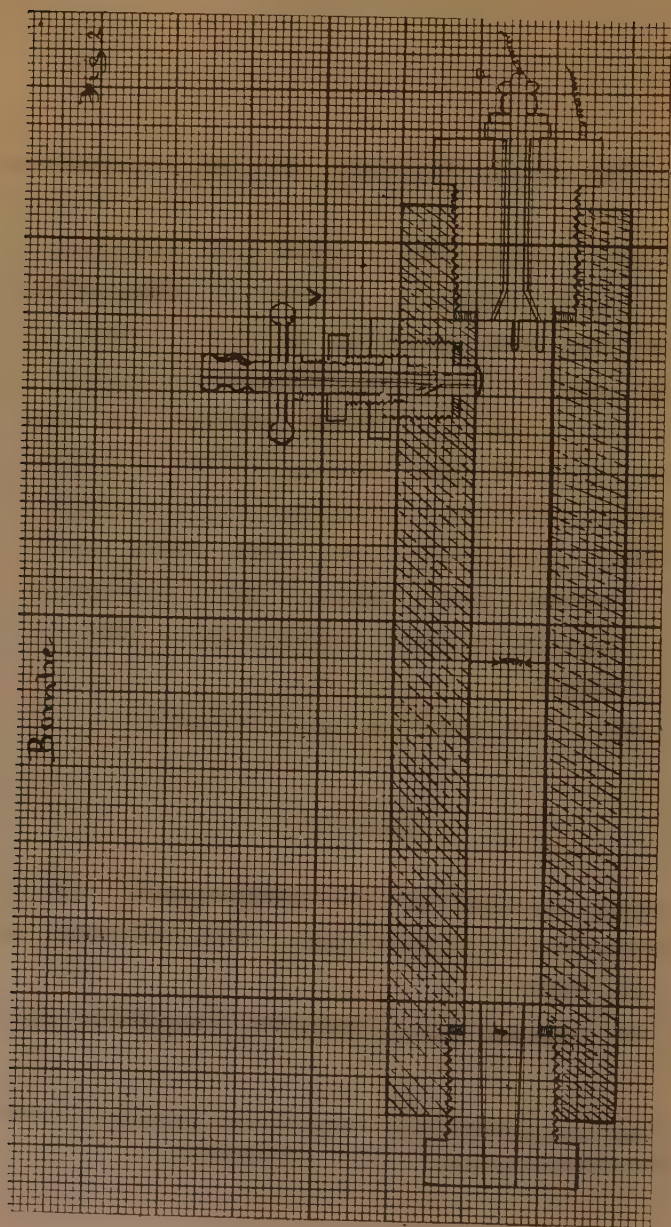
Bombe (1).

La fig. 2 représente schématiquement la bombe utilisée dans ces expériences ; elle a été fabriquée par M. Bouty.

Cette bombe a une chambre d'explosion d'une

1. Mes remerciements à M. Bouty pour sa prompte et exacte construction de la bombe et d'autres appareils.

longueur de 400 mm. et un diamètre intérieur de 40 mm.



Avant d'aller plus loin je tiens à remercier le commandant Libessart pour son aide très aimable et ses conseils relatifs au montage et à d'autres difficultés d'ordre technique.

La bombe AA' (1) était fixée horizontalement à une forte boîte en bois, permettant de balancer la bombe lorsqu'il était nécessaire, la boîte était placée sur la table d'expériences, sur laquelle étaient également disposées, toutes les autres parties de l'installation.

La bombe était munie d'un dispositif électrique fait spécialement dans ce but ; d'amorçage dispositif fixé de manière à faire un point parfaitement impénétrable aux gaz, même pour de hautes pressions d'explosion, et le feu était produit par la fusion d'un fil de fer très fin.

On voit sur le schéma la façon dont était disposée la fenêtre de fluorine, à l'autre extrémité de la bombe F. La fenêtre est formée d'un morceau cylindrique de fluorine transparente et non-trempée de 22 mm. long. Avant l'emploi on vérifie sa résistance aux pressions élevées.

Le gaz était introduit au moyen d'une valve V, disposée sur le côté. La bombe était alors placée à une distance d'environ 30 cm. de l'appareil, et aucun changement ne fut fait dans les positions respectives de la bombe et du spectromètre.

1. *Proceedings Roy. soc.*, 103, 205, 1923.

Mélanges explosifs.

On a choisi le mélange oxyde de carbone-oxygène comme substances combustibles pour les raisons suivantes :

a) Au point de vue de mesures de radiations, Coblentz (1) a étudié le spectre d'absorption infrarouge des gaz à la température ordinaire ; de même Burmeister (2) et d'autres auteurs. On a fait ainsi de nombreuses et importantes remarques, d'ordre physique, remarques très utiles pour nos mesures.

L'émission maximum de CO^2 à 4, 4 μ présente un intérêt spécial, car sa position change suivant les différentes conditions thermiques. En 1894, Paschen (3) étudiant la bande d'absorption de 4, 4 μ, fut le premier à établir ce fait. Comme bande d'absorption elle apparaît à 4, 25 μ dans le brûleur Méker à 4,42 ; et dans l'émission provenant d'un tube à vide à 4,75 μ.

b) Et, deuxièmement l'oxyde de carbone est un très bon agent de radiation. En 1912, David (4) montra qu'un volume donné de gaz, radie deux fois et demie autant d'énergie que le même volume de vapeur d'eau.

1. *Publications of the carnegie Institute*, nº 35, 1905.
2. *Ber deutch Phys. Geo*, II, 589, 1913.
3. *Ann. der Physik*, 50, 409, 1893.
4. *Explosive reaction in gaseous media*, par David Translations Faraday Society, 1926.

Expériences :

L'appareil d'infra-rouge dont on s'est servi a déjà été décrit dans le chapitre II. Le spectromètre était toujours réglé sur le maximum de 4, 4 μ du brûleur Méker, avant toute expérience. Une fois réglé correctement il était rare qu'un changement se produisît en l'espace de quelques heures. La méthode employée pour enregistrer le spectre est la suivante : On examine au moyen d'observations visuelles, les déviations dans des séries d'observation du même genre en différents points du spectre infra-rouge ; ce qui, après un peu de pratique, peut être fait de manière tout à fait précise. En général les conditions de l'expérience et les déviations étaient très stables. Le mélange explosif de composition $2CO^2 + O^2$ était employé continuellement, et une pression initiale de remplissage de 75 cm. était utilisée.

Comme le montre le tableau suivant (p. 48) on a effectué 40 mesures environ entre 1,4 et 6,0 μ. Quelques-unes d'entre elles étaient répétées et se confirmaient fort bien.

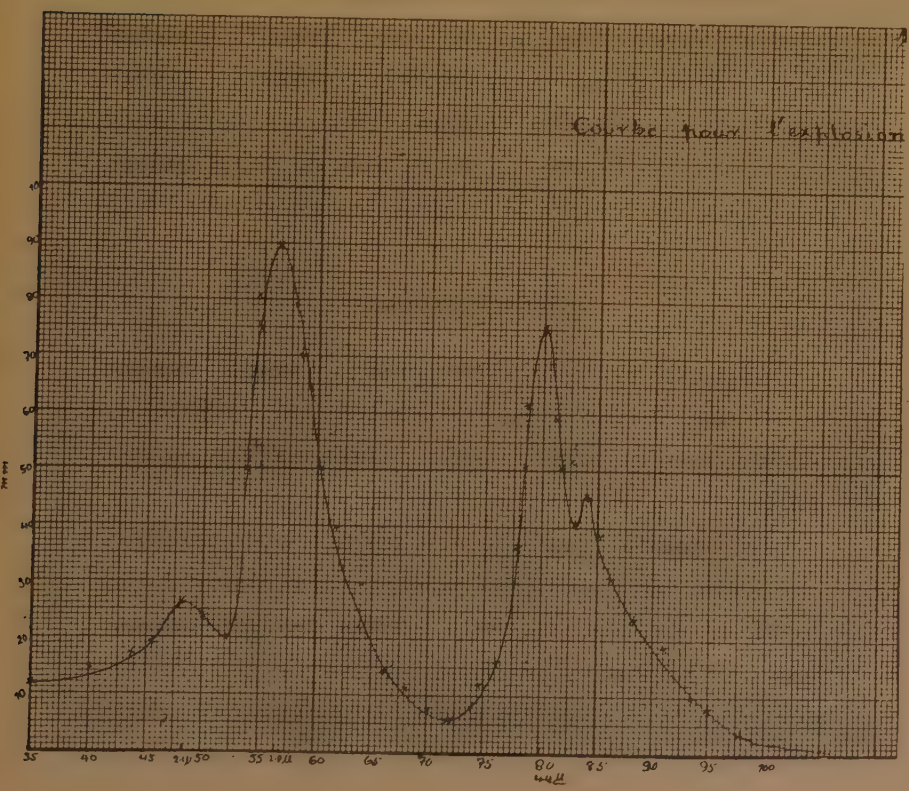
Il y a apparemment un double maximum pour la bande de 4,4 μ, du doublement dû sans doute à l'absorption considérable dans la région de 4,6 μ par l'oxyde de carbone situé en face de l'onde, et cette absorption peut aussi être signalée à 2,3 μ son effet est de produire un maximum apparent à 2, 1 μ.

Barker (1) a résolu récemment la bande d'absorption de CO^2 en deux composantes avec un maximum

No	Lectures de échelle	Déviations	Confirmation des résultats	Variations
1	35	12 mm	12 mm	
2	40	14	14	
3	44	17	16,5	-0,5
4	46	19	18	-1,0
5	48	26	26	
6	50	24	24	
7	52	20	20	
8	54	50	51	+1,0
9	55	75	75	
10	56	90	90	
11	58	80	81	+1,0
12	60	50	50	
13	62	40	40	
14	64	32	32	
15	66	15	14,5	-0,5
16	68	12	12	
17	70	8	8	
18	72	6	6	
19	74	9	9	
20	76	6	6	
21	78	35	35	
22	80	75	74	-1,0
23	82	50	50	
24	83	40	40	
25	84	46	46	
	85	38	38	

1. Barker, *Astrophysiks. J.*, 55, 391, 1922.

à 4, 25 μ et un autre à 4,38 μ, mais pratiquement il y a peu de chances, avec la dispersion employée dans ces expériences, qu'une telle résolution puisse être effectuée, même pour des températures d'explosion très élevées.



Le spectre de flamme et le spectre d'explosion étaient étudiés avec la même dispersion, de sorte qu'ils pouvaient être comparés directement et facilement d'un coup d'œil sur les tableaux 2 ou sur la courbe.

Les deux bandes dans le spectre d'explosion semblent très larges ; l'une est à 4,4 μ surtout vers les grandes longueurs d'onde, et la bande de 2,5 μ vers les courtes longueurs d'onde.

L'ouvrage de Schaefer (1) jeta une vive lumière sur ce point, et ses résultats concordent avec l'élargissement asymétrique qu'on note dans le spectre d'explosion. Il trouva aussi l'élargissement asymétrique, exactement comme il a été décrit plus haut dans les bandes d'absorption de CO_2, qui se produit toujours quand la pression augmente.

Spectre de flamme.

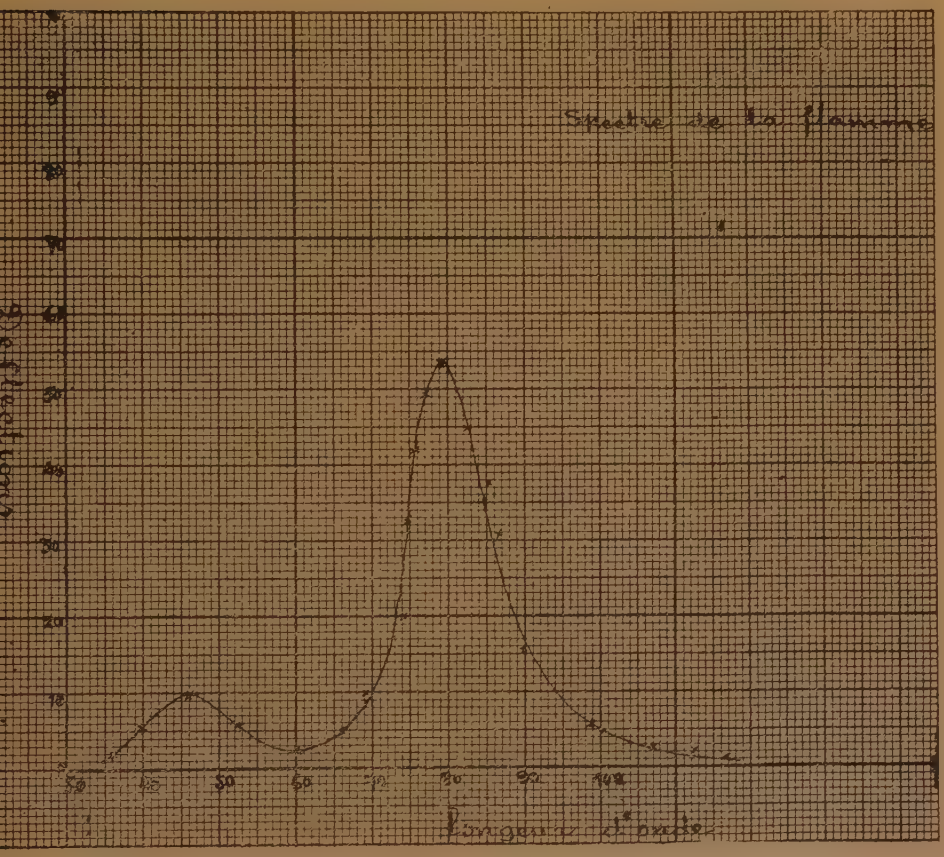
Ce spectre est celui d'une petite flamme d'environ 8 mm. de diamètre et d'une hauteur de 20 mm. provenant d'un tube de quartz rétréci à son extrémité.

Les bandes comme on pouvait s'y attendre, semblent être symétriques et le maximum de la bande la plus intense est à 4,375 μ, ce qui indique une faible température de la flamme. Ce petit déplacement n'était pas dû à une erreur dans le réglage du spectromètre ce qui a été vérifié en enregistrant en même temps le spectre du bec Méker dans lequel le maximum se produit dans la position normale.

Mais l'addition d'une petite quantité d'hydrogène

1. Schaefer, *Ann. der Physik*, 93, 1905 ; *a*) *Proc. Roy. Soc.*, 84 A, 155, 1910.

au mélange gazeux éleva la température de la flamme, ce qui ramena le maximum de 4,4 μ à sa position normale.



CHAPITRE IV

L'effet des catalyseurs sur l'émission de l'énergie infra-rouge.

On sait depuis longtemps que la combustion de l'oxyde de carbone est catalysée surtout par la présence de petites quantités d'eau et d'autres substances renfermant de l'hydrogène. Dixon (1) fut le premier à démontrer ces résultats en 1884. Plus tard, de nouvelles tentatives et expériences de Berthelot (2) et d'autres ont montré clairement que, même de petites quantités ou traces d'hydrogène ont une influence considérable sur la combustion de l'oxyde de carbone.

Cette question du rôle exact de l'eau qui favorise la réaction, a été longtemps discutée, non seulement par les physiciens et chimistes, mais encore par les météorologues, et les conclusions qu'on a obtenues jusqu'à présent ne sont pas très satisfaisantes.

Cette question est d'une importance plus grande pour la météorologie que pour la physique, car la vapeur d'eau joue un rôle essentiel dans l'atmos-

1. Dixon, *Phil. Translation*, 175, A. 617, 1884.
2. *Britt. Assoc. Rep.*, 503, 1886.

phère, quand on étudie la question des radiations terrestres.

Malgré l'éclaircissement apporté à ce sujet par l'ouvrage de Hettner (1), on ne peut pas accepter toutes les conclusions qui offrent encore des doutes. Les couches de vapeur d'eau, sur lesquelles il fit ses observations, étaient des colonnes de vapeur. Aussi la vapeur d'eau était-elle beaucoup plus dense dans ses expériences, qu'elle n'est dans l'atmosphère ; donc, les résultats seraient modifiés de beaucoup, si la vapeur d'eau employée avait la densité qu'elle présente dans l'atmosphère.

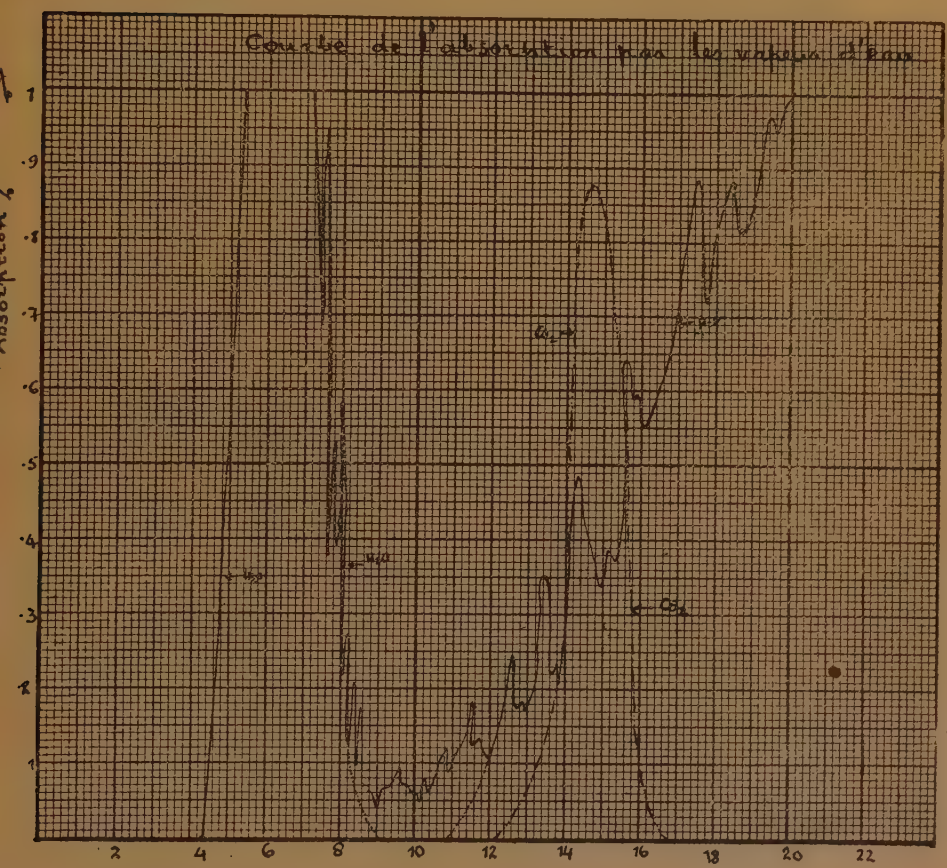
La courbe d'absorption d'Hettner ci-contre (p. 55) montre qu'elle aurait atteint probablement la ligne des abscisses entre 8 μ et 12 μ, si seulement on avait employé une vapeur de plus faible densité.

La connaissance du spectre infra-rouge de la vapeur d'eau et de CO^2 est d'une importance capitale quand on considère la nature et la qualité de l'énergie qui nous vient du soleil. On peut déduire, en se servant du coeffieient d'absorption de l'eau et de CO^2 dans l'infra-rouge, qu'une augmentation dans la radiation du sel provoquerait une augmentation de nuages et de précipitations, comme l'a aussi montré Simpson et d'autres.

Ainsi dans ce chapitre il s'agit exclusivement de l'étude de l'effet de desséchages progressifs sur la

1. Hettner, *Zeit Physik*, I, 345, 1920.

quantité et la qualité de l'émission et de l'absorption des radiations infra-rouges et en fait tout l'ouvrage par les effets des catalyseurs, dont l'eau



est un exemple sur l'émission de l'énergie infra-rouge.

La remarquable influence de la vapeur d'eau sur l'intensité d'émission du mélange explosif rappelle

les recherches de Dixon (1) qui a montré que la présence de la quantité la plus infime de vapeur contribue puissamment, si elle n'est absolument essentielle, à l'oxydation de CO enflammé. Et il peut être facilement démontré que la flamme du gaz sec s'éteint après avoir été introduite dans un ballon d'air séché sur de l'acide sulfurique concentré. Le mode exact selon lequel la vapeur d'eau accélère ou détermine la combustion de CO, n'a jamais été complètement expliqué jusqu'à ce jour ; cependant, certains chimistes conviennent généralement que le phénomène en question est dû à une certaine inertie particulière de CO par rapport aux molécules de O_2 enflammé, sur laquelle la présence de la vapeur prend le dessus d'une manière ou d'une autre. C'est pourquoi il serait peut-être permis de conclure que dans la flamme ordinaire CO ne peut exercer une action sur les molécules non dissociées de O_2.

Dans notre expérience sur l'explosion nous avons constaté que le fait d'éloigner la vapeur d'eau du mélange de gaz, en particulier des dernières traces, avait grandement augmenté, sur tous les points, et d'une façon tout à fait remarquable: l'émission du spectre infra-rouge (voir la courbe).

La similitude générale des deux spectres inspire une confiance d'autant plus grande dans la correction fondamentale et dans la sûreté de la technique. Les deux bandes d'émission dans les spectres des

1. Dixon and Walls, t. 1025, 1923. — *Phil Translations*, 175, A 617, 1884.

gaz séchés se sont légèrement déplacées vers les longueurs d'ondes plus courtes, indiquant une température plus basse de la flamme, ce à quoi il fallait s'attendre puisque la suppression de l'eau diminue, on le sait, la rapidité de propagation et, par conséquent doit augmenter la quantité de chaleur perdue par le front de l'onde explosive du fait de la conductibilité et des courants de convexion des parois de la bombe (1).

Aucun son sensible à l'ouïe n'accompagnait ces explosions l'explication la plus plausible de cette augmentation de l'émission après suppression de l'eau, explication suggérée par divers auteurs, a été que la vapeur d'eau absorbe très fortement la radiation infra-rouge. Ainsi qu'il a été montré par la courbe d'Hettner (2) dans le 3e chapitre. L'eau liquide est une des substances les plus opaques connues pour les radiations de ce type. Afin de vérifier dans quelle mesure, ceci est possible, quelques mesures d'absorption ont été faites sur un mélange de gaz humides ou secs, sous la pression atmosphérique ordinaire dans un tube de verre de 10 cm. de longueur, fermé à chaque extrémité par des fenêtres de fluorine. La source de radiation était une lampe Nernst maintenue constante pendant toute la série de lectures.

Le tableau suivant montre l'absorption de la radiation infra-rouge par la vapeur d'eau (tableau

1. *Phil Translations*, 211, 375, 1912.
2. *Translations Faraday Society*, 281, 1926.

nº 2). Il en résulte qu'à l'exception de 2,8 μ, l'absorption du mélange de gaz sec et humide est plus

	Déflections			Absorptions	
μ	Tube (cell)	Gaz sans vapeur	Gaz avec vapeur	par les gaz sans vapeur	avec vapeur
2.0	8.5	8.1	8.1	5½	5½
2.2	10.8	10.3	10.3	5	5
2.4	12.9	12.2	12.2	4.5	4.5
2.6	13.4	13.0	13.0	4	4
2.8	14.0	14.05	13.4	0	6
3.5	16.1	[illegible]	15.1	7	7
4.4	19.7	11.4	11.41	42	42
4.6	17.5	11.0	10.9	35	32
4.8	14.2	[illegible]	8.5	40	40

ou moins identique. Des résultats analogues ont été obtenus avec la vapeur d'eau seule. Ces expériences

montrent aussi que la présence de la vapeur d'ean n'est pas d'influence appréciable sur l'importance de la réflexion des fenêtres et des parois du tube, aucune précaution n'ayant été prise pour empêcher les radiations réflexes d'entrer dans le spectomètre.

La possibilité de diminution de l'intensité après addition d'eau comme dûe à une formation complexe entre CO et l'eau, est également écartée. La grande transparence de l'eau vapeur en comparaison de l'eau liquide concorde avec les récentes mesures précises d'Hettner (1). Cependant les résultats de David (2) montraient que les gaz, par combustion, sont particulièrement transparents pour les radiations qu'ils émettent. Mais parfois on soutient que la réduction dans l'intensité d'émission par addition d'eau peut provenir d'une contamination de la fenêtre de fluorine. Toutefois ce facteur ne semble pas important, parce que des précautions étaient prises pour purifier le mélange des gaz. La seule contamination probable est un filet d'eau et est peu vraisemblable puisque les effets marqués sur la radiation sont produits par le mouvement des dernières traces de vapeur d'eau, ou dans un sens opposé, par l'addition de très petites quantités de vapeur au mélange des gaz secs : l'hydrogène séché aussi abaisse l'émission à un volume au moins aussi

1. Hettner, *Zeit. Physik.*, I, 375, 1920.
2. *Procceding Roy. Soc.*, 98 A, 183, 1920.

grand que celui de l'eau. Comme les parois sont assez ternes, raboteuses et inégales, il est évident, de par la position même de la bombe, que le total de la radiation qui atteignait la pile thermo-électrique, était tout à fait insignifiant, par suite aucune erreur ne pouvait s'introduire ainsi.

Un autre point est l'énergie absorbée pendant la dissociation de la vapeur d'eau à la température d'explosion. Même dans le cas du mélange de gaz humides qui renferment environ 3 % d'eau par volume, les calculs de David (1) et d'autres montrent que l'énergie entraînée est absolument insuffisante pour expliquer la très grande diminution de l'intensité d'émission.

Ainsi les facteurs cités ci-dessus semblent n'avoir aucune signification et par conséquent ils ne peuvent pas contribuer aux résultats expérimentaux essentiels à savoir que l'émission de radiation augmente énormément par la suppression de la vapeur d'eau.

Après de longues recherches une observation isolée, faite par Coblentz a été découverte dans son traité classique *Investigations dans l'infra-rouge* publié en 1905.

Elle nous suggère que lui aussi avait la preuve des mêmes phénomènes.

1. *Explosive Reactions in Gaseous media. Translations Faraday Soc.*, 1926.

Discussion :

Le rôle possible des radiations infra-rouges dans des explosions de CO et oxygène a déjà été mentionné dans le premier chapitre, surtout la pré-activation d'oxyde de carbone en avant d'onde.

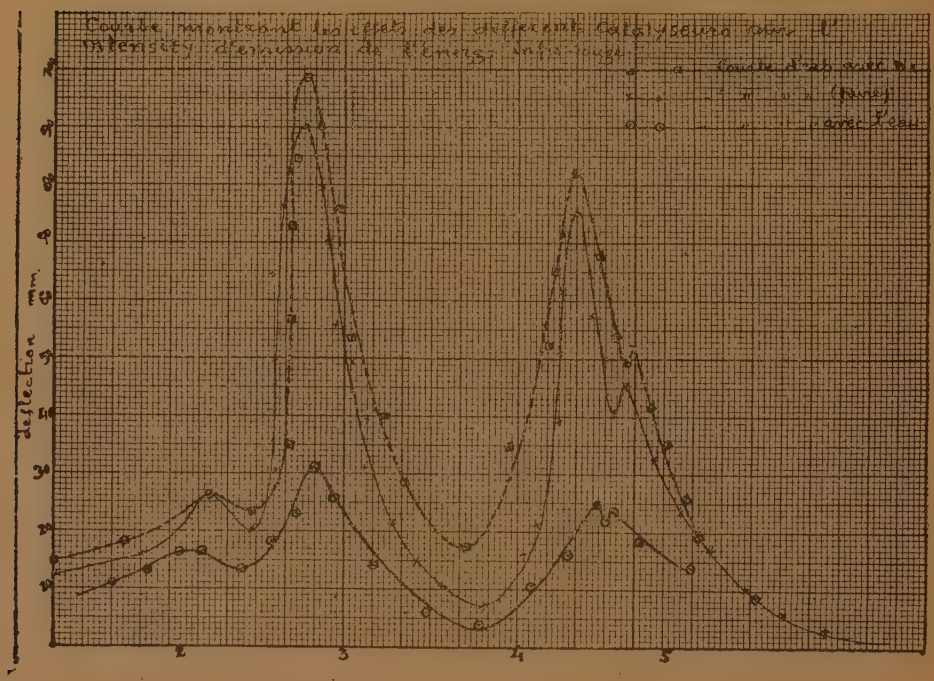
Un autre facteur que ces expériences ont éclairé est l'effet qu'a l'émission de radiation sur la température de gaz émettant la radiation.

Plus la porte d'énergie du front d'onde d'une explosion est grande, plus sa température moyenne doit être basse. S'il existe un catalyseur qui modifie le total de l'énergie rayonnante, émise par des gaz brûlants, il doit changer indirectement le taux de processus de combustion et ainsi affecte la vitesse de l'explosion. La vapeur d'eau semble être un tel catalyseur et on suggère que la réduction de l'intensité de la radiation infra-rouge causée par l'addition d'eau est dûe à des collisions des molécules d'eau avec les molécules de CO^2 qui viennent d'être formées.

Ces molécules de CO^2 en l'absence d'eau abandonnent leur excès d'énergie intérieure sous forme de radiation infra-rouge, mais en présence d'eau, elles perdent une partie de cette énergie par collision :

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows \left\{ \begin{array}{l} 2\,CO_2 + \text{radiation} \\ \qquad\qquad \text{ou} \\ 2\,CO_2 + \text{Energie thermique.} \end{array} \right.$$

En fait il est impossible de décider avec certitude si la fonction des molécules d'eau est de transformer l'énergie intérieure des molécules nouvellement formées de CO_2, directement en énergie ciné-



tique où elles jouent un rôle de porteurs d'énergie aux molécules des combustibles, comme l'a montré David (1).

$$1^o\ CO + OH_2 = CO_2 + H_2$$
$$2^o\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Conformément à l'un ou l'autre de ces mécanis-

1. *Proc. Roy. Soc.*, 98 A, page 183, 1920.

mes, un peu de l'énergie de CO^2 émise ordinairement comme radiation est retenue dans le mélange gazeux et cette retenue sert à augmenter le taux d'élévation de température dans le système. Exactement comme l'eau et d'autres catalyseurs positifs qui réduisent l'émission, il y a aussi des substances qui augmentent l'émission de l'infra-rouge, et ainsi exercent un effet de catalyseurs négatifs sur la rapidité de l'explosion. Graphique ci-dessous montre l'effet des différents catalyseurs positifs et négatifs.

L'accélération ou le retard de la vitesse d'explosion avec le concours de facteurs catalytiques est dû, en partie au moins à un changement dans la proportion dans laquelle l'énergie chimique est transformée en énergie thermique. La grandeur des effets dûs à cette cause ne peut être déterminée qu'au moyen de mesures quantitatives des intensités d'émission.

On sait depuis longtemps, que les molécules d'eau ont la propriété de dégrader les autres formes d'énergie en énergie cinétique, et de hâter l'établissement de l'équilibre thermique.

L'on peut trouver d'autres résultats très importants, dans l'étude faite par Coblentz (1) sur la chaleur qui se produit à l'intérieur d'un tube de décharge, et dans celle de Russel (2) sur l'effet de l'eau sur l'abaissement de coefficient thermique de la réaction entre l'hydrogène et le chlore.

1. Coblentz, *Publications of Carnegi Institute*, n° 99, 1905.
2. Russel et Mellor, t. 91, 1272, 1902.

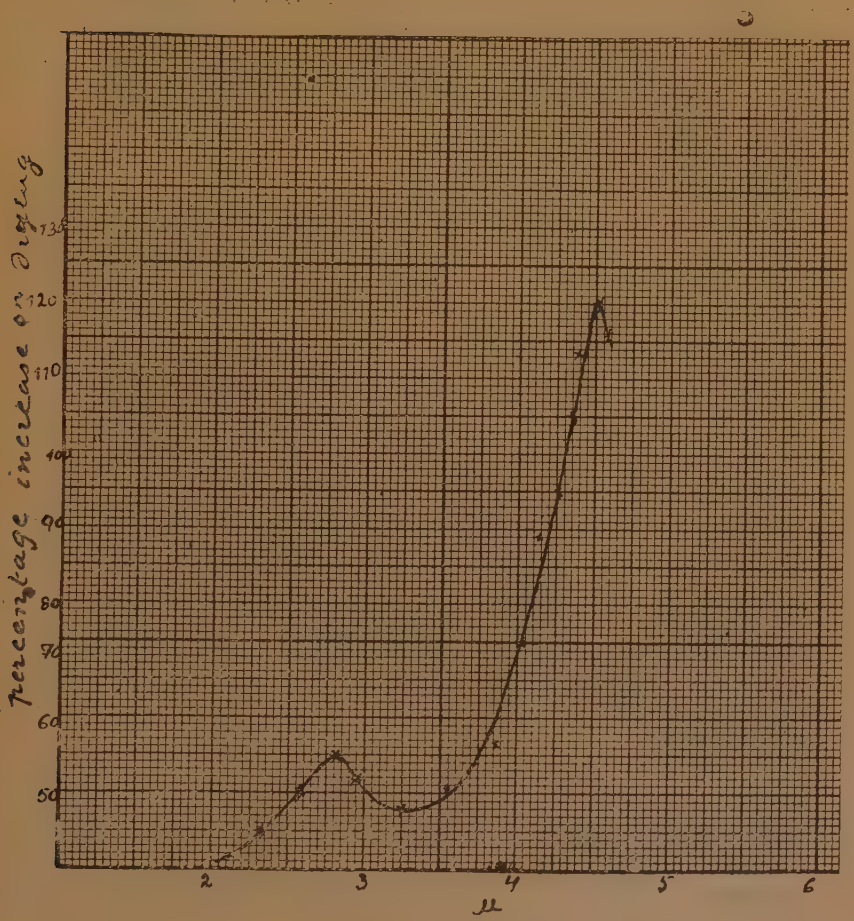
Il y a néanmoins, une autre explication possible de ce phénomène, qui peut être aussi considérée en même temps. Il est vraisemblable puisque les molécules actives de CO^2 nouvellement formées possèdent un excès d'énergie, qu'elles peuvent perdre celle ci par radiation on collision dans une proportion qui dépendra des conditions thermiques des molécules environnantes. Les résultats de Hemholtz (1) et de Haslam ne sont pas concluants dans l'essai qu'ils ont fait pour prouver cette idée.

Il est possible que la vapeur d'eau et d'autres facteurs catalytiques exercent leurs effets d'une certaine manière, différente de celle indiquée plus haut, et par cela modifient la température d'explosion. A une température plus basse, une plus grande proportion d'énergie de combustion apparaît sous forme de radiation puisque les fréquences de collision et l'énergie de collisions moyennes sont relativement inférieures, la perte étant par cela dégradée en énergie thermique.

Il y a un autre point en relation avec les spectres qui reste à mentionner. Avant de déterminer le spectre, complet pour le composé gazeux desséché, un grand nombre d'expériences préliminaires furent faites pour éprouver l'effet du dessèchement sur l'émission du spectre infra-rouge en différents points.

1. Haslam, Lovell et Hunneman, *Journ. Ind. et Eng. Chem.*, 272, 1925.

La courbe suivante donne une idée de l'augmentation pour cent de l'intensité de l'émission sous l'effet du séchage.



Le plus notable effet est à 4,4 μ et cette plus grande sensibilité à cette longueur d'onde peut être expliquée par les considérations suivantes :

Lorsque l'on fait disparaître l'eau du composé

gazeux, la température moyenne de l'explosion diminue pour des raisons qui ont déjà été exposées. Par suite l'émission maximum, qui pour l'explosion du gaz humide peut être au delà de 4,4 μ est déplacée d'une manière appréciable vers la région des plus courtes longueurs d'onde, et loin des limites de la forte bande d'absorption de CO, dont le maximum se trouve à 4,5 μ.

L'examen de la bande de 4,4 μ dans les spectres d'explosion humide et sèche, suggère que dans le dernier cas, l'ensemble s'est déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde.

L'émission maximum à 2,8 μ étant fortement éloignée de la bande d'absorption de CO à 2,3 μ, qui est toujours relativement faible, n'est pas affectée de la même manière par une température de flamme diminuée. C'est pourquoi il est probable que l'accroissement d'intensité approximativement égale observée dans beaucoup d'expériences aux deux maxima après dessèchement complet, n'est qu'une coïncidence.

Nature, 119, 924, 1927.
David, *Explosive reactions in gaseous media.* Translations Faraday Soc., 1926.
Phil. Trans., A. 225, 331, 1926.
Hinschelwood, *Proc. Roy. Soc.*, III, A. 245, 1926.
Hinschelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 115, A. 215, 1927.
J. Lecomte, *Infra-rouge.* Paris, 1928.
Fowler et Redeal, *Proc Roy. Soc.*, 113, A. 570, 1927.
David, *Phil. Trans.*, 211, 375, 1912.
Baker, *Astrophysik Journal*, 55, 391, 1922.

Callandar, *Britt ass. Rep. on gaseous explosion*, 1910.
Schafer, *Ann. der. Physik.*, 93, 1905.
Hettner, *Z. Physik*, I, 345, 1920.
Nature, 119, 815, 1927, par Robertson et Fox.
Phil Mag., 3, 97, 1927.
2. Baker, *Astrophysik J.*, 55, 391, 1922.
Ann. der Physik, 45, 428, 1892, par Pringheim.
Phil. Mag., 245, 1894, par Smithells.
3. *Trans. Faraday Soc. Photochemical Reactions*, 1925.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié les spectres d'émission produits par l'explosion du mélange de CO et oxygène dans la région infra-rouge ; et l'idée principale a été de déterminer l'effet de quelques catalyseurs positifs ou négatifs sur l'intensité d'émission de l'énergie infra-rouge.

Quelques-unes de mes conclusions peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Par l'étude des spectres d'explosion on constate qu'il y a un double maximum apparent à la bande de 4,4 μ et un autre correspondant à la bande de 2,1 μ ;

2° Une étude comparée des spectres de flamme et d'explosion démontre clairement que dans le dernier cas (spectre d'explosion) les bandes se trouvent beaucoup élargies, la bande à 4,4 μ vers le côté des grandes longueurs d'onde, et celle à 2,8 μ vers les longueurs d'onde plus courtes. Cet élargissement relatif est à attendre étant donné que la température et la pression de l'explosion sont beaucoup plus grandes que celles de la flamme ;

3° La suppression de la vapeur d'eau des mélanges gazeux et particulièrement l'enterrement des der-

nières traces de la vapeur renforce, d'une façon remarquable, l'émission sur tous les points du spectre.

Coblentz dans ses recherches déjà classiques a suggéré les mêmes vues comme on peut le voir dans la remarque suivante qu'il a faite pendant son travail sur l'émission de la vapeur d'eau dans un tube de décharge à vide : « une légère trace de vapeur d'eau semble avoir un grand effet sur la diminution de l'intensité des raies d'émission » ce qu'on constatait en laissant entrer de l'air dans le tube ;

4° Plusieurs théories sont formulées dans ce travail pour expliquer cet effet et on a suggéré que la diminution de l'intensité de la radiation infra-rouge, qu'on constate par l'addition de l'eau, est dûe peut-être à la collision des molécules d'eau avec les molécules de CO_2 fraîchement formées ;

5° L'effet de l'azote et du tetrachlorue de carbone comme catalyseurs négatifs fut aussi étudié et on en a tiré des résultats très intéressants que montrent les graphiques dans le chapitre IV.

Je me permets de suggérer que l'étude comparée de l'émission de la radiation infra-rouge d'un volume d'un mélange gazeux, donné pendant l'état initial de la combustion, et pendant la durée de l'onde de détonation et aussi dans l'onde même peuvent fournir des résultats intéressants et très importants.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Mesures de l'Ozone astmosphérique

Vu et approuvé :
Paris, le 8 juin 1931
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

1379. — Imprimerie Jouve & Cie, 15, rue Racine — 6-31